PARIJS

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 10628

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention
du titre de D O C T E U R I N G E N I E U R
à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par Madame Marie Hélène LIMAGE

Sujet de la thèse : ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN DU FORMYL-2-PYRROLE ET DE L'ACIDE PYRROLE-CARBOXYLIQUE-2

soutenue le 29 avril 1975

devant la Commission d'examen composée de :

Mlle M. L. JOSIEN — Président
Mme P. HERPIN
M. A. NOVAK — Examinateurs
M. A. LAUTIE
M. R. VAUPRE

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO 10628

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée

pour l'obtention

du titre de D O C T E U R I N G E N I E U R

à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par Madame Marie Hélène LIMAGE

Sujet de la thèse : ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN DU FORMYL-2-PYRROLE ET DE L'ACIDE PYRROLE-CARBOXYLIQUE-2

soutenue le 29 avril 1975

devant la Commission d'examen composée de :

Mlle M. L. JOSIEN	Président
Mme P. HERPIN	
M. A. NOVAK	Examinateurs
M. A. LAUTIE	
M. R. VAUPRE	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548106_0018

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1975, n° 7-8, p. 914

N° 136. — ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET RAMAN DU FORMYL-2-PYRROLE (*),

par Marie Hélène Limage, Alain Lautié et Alexandre Novak.

(Service de Spectrométrie infrarouge et Raman, CNRS, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.)

(Manuscrit reçu le 5.5.75.)

SOMMAIRE

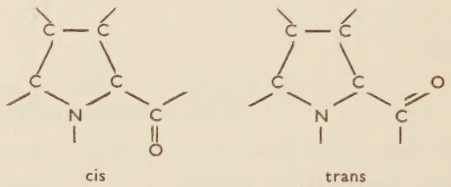
Les spectres infrarouges et Raman du formyl-2-pyrrole, C_4H_3NHCHO, et de ses dérivés deutériés, C_4H_3NDCHO, C_4H_3NHCDO et C_4H_3NDCDO liquides et cristallisés ont été enregistrés entre 4 000 et 40 cm^{-1}. Les spectres infrarouges du gaz et de solutions ont aussi été examinés. Sur les 30 vibrations fondamentales attendues, 23 à l'état gazeux et 30 dans les états condensés sont attribuées en termes de vibrations de groupes. Les fréquences observées sont comparées à celles du pyrrole et d'autres aldéhydes. La conformation de la molécule, la barrière de torsion du groupement CHO et l'influence de ce groupement sur les propriétés moléculaires sont discutées. Les molécules sont associées par des liaisons hydrogène NH ... O en dimères fermés à l'état liquide et en chaînes infinies dans le cristal. Cette liaison hydrogène est relativement forte à cause de l'augmentation de l'acidité du groupement NH et de la plus grande basicité de l'oxygène aldéhydique; elle est caractérisée, dans le cristal, par un déplacement relatif de la vibration νNH voisin de 10 % et par une distance N ... O d'environ 2,90 Å.

SUMMARY

The infrared and Raman spectra of liquid and polycristalline 2-formylpyrrole, C_4H_3NHCHO, and its deuterated derivatives C_4H_3NDCHO, C_4H_3NHCDO and C_4H_3NDCDO, have been investigated between 4 000 and 40 cm^{-1}. Infrared spectra of gas and of some solutions were also examined. An assignment of 23 and 30 intramolecular fondamentals, from 30 expected ones, respectively for gas and condensed phases is given. The observed frequencies are compared to those of pyrrole and of some aldehydes. Molecular conformation, torsional barrier of CHO group, and the intramolecular influence of the CHO group on the molecular properties are discussed. There are hydrogen bonded cyclic dimers in the liquid and infinite chains in solid. The NH ... O hydrogen bonds are relatively strong because of the increased acidity of the NH group and the increased basicity of the CO group. They are characterised, in the crystal, by a relatif NH stretching frequency shift of 10 % and by a N ... O distance of about 2.90 Å.

Introduction.

A la suite de nos travaux sur le pyrrole ([1, 2]), nous avons entrepris l'étude de quelques-uns de ses dérivés substitués en position 2 et, parmi ceux-ci, le formyl-2-pyrrole qui est un intermédiaire de synthèse du noyau porphyrique. Cette molécule nous paraît intéressante pour plusieurs raisons. D'une part, elle peut, *a priori*, exister sous deux conformères appelés *cis* et *trans* et pose donc le problème de la hauteur de la barrière s'opposant à la rotation du groupement CHO. D'autre part, la présence de la fonction aldéhyde doit perturber la répartition des charges sur le noyau pyrrolique et réciproquement; on s'attend donc à une modification des propriétés acido-basiques des groupements NH et CHO. Nous avons alors été conduits à l'étude des types d'association existant dans les états condensés, de la structure cristalline et des caractéristiques des liaisons hydrogène intermoléculaires. Afin de répondre de façon précise à ces questions, il nous a paru nécessaire d'effectuer d'abord une attribution complète des vibrations fondamentales de ce composé et d'interpréter leurs variations de fréquence par rapport au pyrrole ou à d'autres aldéhydes.



Nous avons donc enregistré, entre 4 000 et 40 cm^{-1}, les spectres infrarouges et Raman du formyl-2-pyrrole (noté NHCHO) et de ses dérivés deutériés sur l'azote (NDCHO) ou la fonction aldéhyde (NHCDO et NDCDO) liquides à 50 °C et cristallisés à 35 et — 180 °C. Ceux infrarouges du gaz à 140 °C, de solutions dans divers solvants et de cristaux orientés en lumière polarisée ont aussi été étudiés. Certains de ces spectres sont reproduits sur les figures 1 à 5. Seules les fréquences attribuées à des vibrations fondamentales intramoléculaires sont reportées dans les tableaux I, II et III.

Si plusieurs travaux spectroscopiques ont déjà été consacrés à ce composé ([3–15]), ils ne concernent pour la plupart que les vibrateurs NH et CO en solution ou à l'état solide et peu de vibrations caractéristiques ont pu être mises en évidence ([3, 9]). Aucun travail antérieur ne porte sur les dérivés deutériés.

Discussion.

A. — *Symétrie de la molécule et classement des vibrations.*

La structure du formyl-2-pyrrole à l'état gazeux a été déterminée récemment par microondes ([16]) à partir de celle du pyrrole ([17]); le noyau pyrrolique est plan et les atomes du groupement aldéhyde, en position *cis* sont dans ce plan.

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Docteur-Ingénieur de Marie-Hélène Limage, enregistrée au CNRS sous le n° AO 10628.

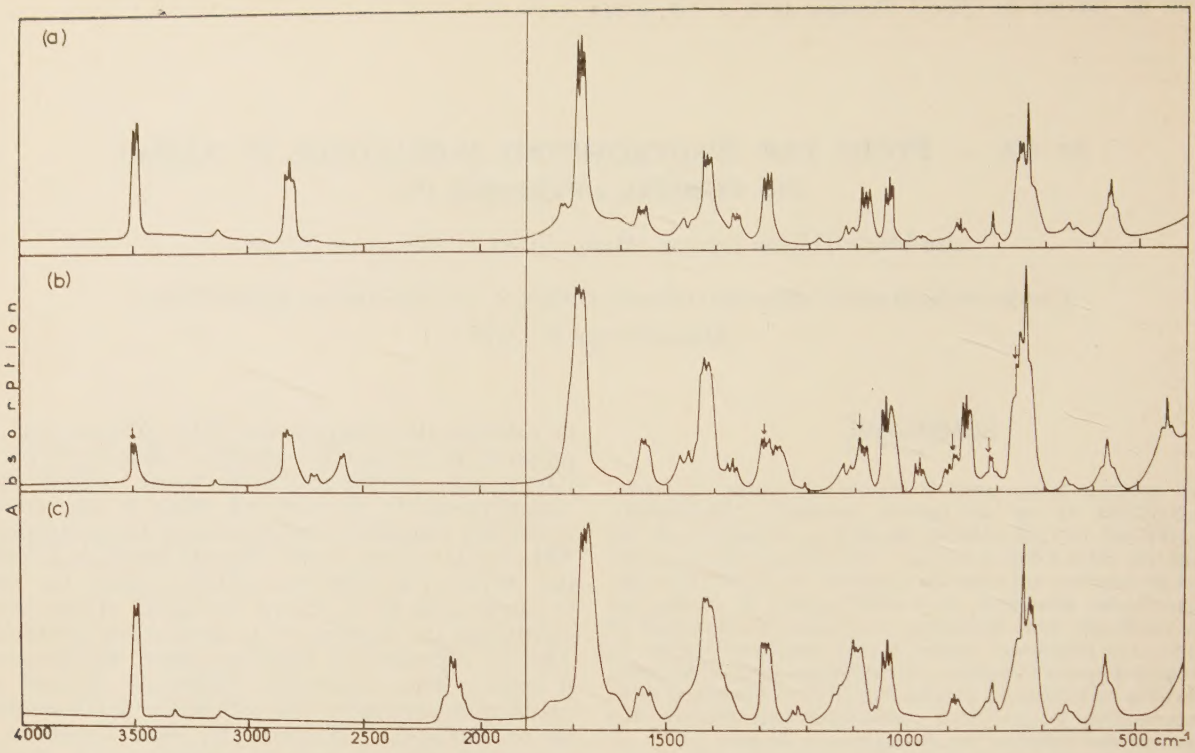


Fig. 1. — Spectres infrarouges du formyl-2-pyrrole NHCHO (*a*) et de ses dérivés deutériés NDCHO (*b*) et NHCDO (*c*) gazeux à 140 °C. Les flèches indiquent les absorptions dues à NHCHO.

TABLEAU I. — *Fréquences des vibrations fondamentales du formyl-2-pyrrole* NHCHO *et de ses dérivés deutériés* NDCHO *et* NHCDO *à l'état gazeux à* 140 °C.

NHCHO	NDCHO	NHCDO	Attribution (*)	NHCHO	NDCHO	NHCDO	Attribution (*)
3 497 F 3 482 F	2 593 m 2 578 m	3 498 F 3 483 F	A-B A′ νNH(ND)	971 962 tf 958	968 961 f 955	—	A-B A′ νC — C
3 130 tf	3 130 tf	3 132 tf	A′ νCH_π	891 884 f 875	906 899 f 891	891 884 f 877	A-B A′ R_1, R_{10}
2 814 m	2 820 m	2 117 2 102 m	A-B A′ νCH_a(CD)	824 814 m 803	822 810 m 801	816 807 m 796	C A″ γCH_π
1 692 1 684 TF 1 678	1 691 1 685 TF 1 676	1 680 1 675 TF 1 668	A-B A′ νC = O	764 758 F 751	—	—	A″ γCH_π
1 562 1 555 m 1 548	1 548 1 542 m 1 535	1 562 1 546 m 1 534	A-B A′ R_{15}	740 TF 731	748 739 TF 728	748 740 TF 728	C A″ γCH_π
1 468 f 1 450	1 468 f 1 450	1 380 f	A′ R_{14}			720 F 714	C A″ γCD_a
1 422 1 416 F 1 408	1 423 1 420 F 1 412	1 419 1 413 F 1 407	A-B A′ R_6	654 f 636	655 tf 636	658 647 f 636	C A″ R_{18}
1 365 1 357 f 1 350	1 363 1 355 f 1 349	1 054 tf	A-B A′ δCH_a(CD)	576 569 m 564 553	446 437 m 428	574 563 m 550	C A″ γNH(ND)
1 297 1 291 F 1 283	1 268 1 261 F 1 254	1 295 1 288 m 1 282	A-B A′ R_5		575 565 f 552	—	C A″ R_{23}
1 125 1 110 tf	1 126 1 110 tf	1 138 1 128 f	A-B A′ δCH_π				
1 087 1 081 F 1 074	872 865 F 858	1 100 1 094 F 1 085	A-B A′ δNH(ND)				
1 040 1 034 F 1 025	1 042 1 035 F 1 026	1 037 1 029 F 1 021	A-B A′ δCH_π				

(*) CH_π : CH pyrrolique; CH_a : CH aldéhydique.

TABLEAU II

Fréquences des vibrations fondamentales du formyl-2-pyrrole NHCHO *et de ses dérivés deutériés* NDCHO, NHCDO *et* NDCDO *à l'état liquide à 50 °C.*

NHCHO		NDCHO		NHCDO		NDCDO		Attribution (*b*)
IR	R (*a*)	IR	R (*a*)	IR	R (*a*)	IR	R (*a*)	
3 284 F		2 452 F		3 278 F		2 440 F		A′ νNH(ND)
3 132 f		3 130 f		3 120 f		3 128 f		A′ νCH_π
3 118 f		3 116 f				3 115 f		
2 832 m		2 828 m		2 118 m		2 125 m		A′ $\nu CH_a(CD_a)$
1 651 TF	1 642 TF, P	1 650 TF	1 644 TF, P	1 633 F	1 624 TF, P	1 629 F	1 620 F, P	A′ νCO
1 550 m		1 528 m		1 548 m		1 526 m		A′ R_{15}
1 440 m		1 394 F	1 396 ép, P	1 390 ép		1 394 F	1 387 ép	A′ R_{14}
1 406 F	1 406 F, P	1 412 F	1 413 F, P	1 400 F	1 400 TF, P	1 405 F	1 405 TF, P	A′ R_6
1 355 F	1 356 TF, P	1 354 F	1 356 TF, P	1 028 F	1 028 TF, P	1 031 F	1 032 F, P	A′ $\delta CH_a(CD_a)$
1 312 m		1 274 m	1 274 f, P	1 308 m		1 278 f	1 281 f, P	A′ R_5
1 250 f	1 250 m, P	1 218 f	1 220 m, P	1 262 f	1 264 m, P	1 217 f	1 212 m	A′ δCH_π
1 135 m		912 m	914 m, P	1 135 m		912 m	912 m, P	A′ δNH(ND)
1 092 m		1 094 m		1 103 m		1 103 m		A′ δCH_π
	1 095 TF, P		1 096 TF, P		1 104 TF, P		1 102 TF, P	A′ R_3
1 038 F	1 035 m, P	1 037 F	1 036 m, P	(1 028)		(1 031)		A′ δCH_π
966 f	964 TF, P	968 m	969 F, P	945 f	946 F, P	947 m	946 m, P	A′ νC — CHO
881 m	880 m, P	861 m	862 m, P	880 m	880 m, P	860 m	860 m, P	A′ R_1
(881)		(861)		870 ép	863 f	822 f	828 f	A′ R_{10}
846 m	847 m	868 ép		833 m		(860)		A″ γCH_π
(846)		(868)		723 F		712 F		A″ $\gamma CH_a(CD_a)$
758 TF		747 TF		751 TF		749 TF		A″ γCH_π
	749 m		751 m		756 m			A″ γCH_π
~ 750		555 f		~ 750		550 m		A″ γNH(ND)
654 f	650 m	634 tf		641 f	636 f	626 f		A″ R_{18}
603 m		605 m		602 m	606 m	605 m	602 m	A″ R_{23}
512 tf	505 TF, P	511 ép	505 TF, P	507 f	501 TF, P	506 ép	499 TF, P	A′ δCCO
310 m		307 m		273 m		268 m		A″ γCO
220 m		220 m		223 m		226 m		A″ γC — CHO
	179 f		176 f		180 f		177 f	A′ δC — CHO

(*a*) P indique que la raie est polarisée.
(*b*) CH_a : CH aldéhydique ; CH_π : CH pyrrolique.

La molécule de formyl-2-pyrrole admet donc la symétrie C_s et ses 30 vibrations fondamentales, actives à la fois en infrarouge et en Raman, se répartissent en 21 vibrations planes A′ et 9 vibrations hors du plan A″. En terme de vibrations de groupes, on attend 9 vibrations du cycle (7 A′ + 2 A″), 9 des groupements CH pyrroliques (6 A′ + 3 A″), 3 du groupement NH (2 A′ + 1 A″), 6 du groupement CHO (4 A′ + 2 A″) dont la torsion et 3 de la liaison C — CHO (2 A′ + 1 A″). Les 9 vibrations du noyau seront caractérisées par la lettre R suivie de la notation utilisée par Lord et Miller pour la pyrrole [18]. A l'état cristallin, nous attendons un éclatement des vibrations internes et l'apparition de vibrations externes ; mais en l'absence de structure cristalline, nous ne pouvons prévoir ni le nombre de ces vibrations ni leur type de symétrie.

B. — *Interprétation des spectres.*

Dans l'ensemble, à l'état gazeux, liquide ou cristallisé, les bandes infrarouges et Raman dues au noyau sont assez semblables à celles du pyrrole [1, 2, 19] et on peut les attribuer par comparaison. Nous ne discuterons donc que l'interprétation des bandes aldéhydiques et de celles qui apportent des renseignements sur les structures ou les propriétés de la molécule et du cristal.

1. *Etat gazeux à* 140 °C.

Le formyl-2-pyrrole est un rotateur assymétrique (tableau IV). A l'état gazeux, on attend donc des bandes de type A, B ou C. Pour les vibrations planes (de type A-B) les écarts calculés [20] entre les branches P et R sont compris entre 12 et 14 cm^{-1} ; pour les vibrations hors du plan (de type C), cet écart P — R est de 21 cm^{-1}. Ces écarts sont les mêmes que la molécule soit sous la forme *cis* ou *trans* ainsi que pour les dérivés deutériés.

a) Région 4 000-2 000 cm^{-1}.

Au-dessus de 2 000 cm^{-1}, le spectre infrarouge de NHCHO présente (fig. 1, tableau I) trois bandes d'absorption : deux fortes à 3 489 et vers 2 814 cm^{-1} et une faible aux environs de 3 130 cm^{-1}. La première qui s'abaisse à 2 585 cm^{-1} pour NDCHO est attribuée sans ambiguïté à la vibration νNH : $\nu NH/\nu ND = 1{,}35$.

La bande à 2 814 cm^{-1} correspond à la vibration νCH aldéhydique. L'écart entre ses différentes

TABLEAU III

Fréquences des vibrations fondamentales du formyl-2-pyrrole NHCHO *et de ses dérivés deutériés* NDCHO, NHCDO *et* NDCDO *à l'état cristallisé à 30 °C.*

NHCHO		NDCHO		NHCDO		NDCDO		Attribution (*a*)
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
3 155 F		2 360 TF		3 156 TF		2 350 TF		A′ νNH(ND)
3 128 ép	3 134 f	3 130 f	3 131 f	3 130 ép		3 130 f		A′ νCH_π
3 115 ép	3 117 f	3 114 m	3 114 f	3 117 ép		3 115 m		A′ νCH_π
3 110 ép		3 107 ép		3 107 ép		3 105 ép		A′ νCH_π
2 870 m		2 886 m		2 174 F		2 170 F		A′ $\nu CH_a(CD_a)$
1 628 TF	1 630 TF	1 629 TF	1 629 TF	1 613 TF	1 615 TF	1 612 TF	1 615 TF	A′ νCO
1 552 m		1 527 m		1 548 ép		1 523 m		A′ R_{15}
1 452 F	1 447 f	1 392 TF	1 393 m	1 375 ép	1 379 ép	1 380 TF	1 379 f	A′ R_{14}
1 404 TF	1 407 F	1 409 F	1 414 F	1 398 TF	1 397 F	1 396 TF	1 408 F	A′ R_6
1 356 F	1 358 TF	1 358 F	1 358 TF	1 030 F	1 032 F	1 032 m	1 030 m	A′ $\delta CH_a(CD_a)$
1 316 m	1 320 m	1 276 m	1 276 m	1 315 F	1 317 f	1 280 m	1 283 m	A′ R_5
1 257 tf	1 257 m	1 223 f	1 224 m	1 265 f	1 267 f	1 227 m		A′ δCH_π
1 140 TF	1 142 m	917 m	917 m	1 141 TF	1 142 f	915 F	917 m	A′ δNH(ND)
1 094 F		1 097 F	1 097 m	1 106 m		1 105 F		A′ δCH_π
1 090 ép	1 091 TF		1 087 TF		1 103 TF		1 099 F	A′ R_3
1 050 F	1 049 f	1 051 F		1 042 F		1 058 F		A′ δCH_π
962 f	958 F	973 m	974 m	944 f	945 m	950 F		A′ νC — CHO
884 ép	879 F	868 m	867 F	884 ép	880 m	866 F	869 m	A′ R_1
(884)		860 ép		875 F		826 m		A′ R_{10}
864 m		(868)		739 TF	742 f	(741)		A″ $\gamma CH_a(CD_a)$
(864)		839 f	837 f	846 F	846 tf	(866)		A″ γCH_π
786 F	785 f	592 F	592 f	786 F		591 TF		A″ γNH(ND)
754 TF	755 m	758 TF		760 F		741 TF		A″ γCH_π
740 ép	742 m	742 ép	743 m	722 TF	720 m	708 TF	709 m	A″ γCH_π
636 tf	638 f	636 f	636 f	641 m		641 f		A″ R_{18}
605 F	608 f	606 F	608 m	607 F	609 f	607 m		A″ R_{23}
512 m	511 TF	512 m	511 F	509 m	510 F	506 m	508 m	A′ δCCO
339 m	341 f	335 F	340 m	291 F		289 F		A″ γCO
223 m	223 m	224 m	221 m	223 m	225 f	223 m		A″ γC — CHO
190 f	185 f	194 m	183 f	191 m	183 f	188 m	185 f	A′ δC — CHO (*b*)

(*a*) CH_π : CH pyrrolique; CH_a : CH aldéhydique.
(*b*) Fréquences mesurées à — 180 °C.

composantes, une trentaine de cm^{-1}, est bien supérieur à celui attendu. Sa structure provient donc sans doute de résonances de Fermi avec des combinaisons de vibrations du noyau. La vibration νCD est plus simple et présente un écart normal (15 cm^{-1}); elle absorbe à 2 111 cm^{-1}, ce qui conduit à un rapport isotopique de 1,34.

Enfin, la bande faible vers 3 130 cm^{-1} est due aux vibrations νCH pyrroliques.

b) Région 2 000-850 cm⁻¹.

Les bandes observées dans cette région sont toutes de type A-B et donc attribuées à des vibrations planes. La vibration νCO absorbe fortement à 1 684 cm^{-1}. Les vibrations du noyau sont assez semblables à celles du pyrrole et identifiées par comparaison ou grâce à leurs déplacements au cours des deutériations. Ainsi, la déformation plane δNH est observée à 1 081 cm^{-1}; elle s'abaisse à 865 cm^{-1} pour NDCHO. Le rapport isotopique assez faible, δNH/δND = 1,25, traduit sans doute un couplage avec d'autres vibrations planes, notamment celle du cycle R_5.

c) Région 850-400 cm⁻¹.

Les absorptions de cette région présentent toutes une structure de type C avec un écart entre les branches P et R compris entre 19 et 23 cm^{-1}; elles sont donc attribuées à des vibrations hors du plan (tableau I).

La forte bande qui se situe vers 740 cm^{-1} pour les trois composés correspond certainement à une déformation des groupements CH pyrroliques (γCH) analogue à la vibration 22 du pyrrole ([1, 19]). La vibration qui donne naissance vers 758 cm^{-1} à un épaulement sur le spectre de NHCHO est probablement aussi une γCH pyrrolique. Sur les spectres de NDCHO et NHCDO elle n'est pas mise en évidence; sans doute est-elle alors masquée par la forte absorption vers 740 cm^{-1}. En effet, sur les spectres des composés liquides, où la première est observée en infrarouge et l'autre en Raman, leurs fréquences sont voisines pour NDCHO et NHCDO alors qu'elles sont distantes d'une dizaine de cm^{-1} pour NHCHO. La bande à 720 cm^{-1} sur le spectre de NHCDO est attribuée à la γCD aldéhydique attendue dans cette région par analogie avec le liquide.

TABLEAU IV

Moments principaux d'inertie et règles du produit des rapports et de la somme.

	Moments d'inertie en 10^{-40} g.cm^2		
	I_A	I_B	I_C
NHCHO	106	402	508
NDCDO	116	409	525

		Produit des rapports			Règle des sommes en 10^6 cm^{-2}	
		$\frac{NDCHO}{NHCHO}$	$\frac{NHCDO}{NHCHO}$	$\frac{NDCDO}{NHCHO}$	NHCHO + NDCDO	NDCHO + NHCDO
A′	théorique	1,96	1,96	3,85		
	liquide	1,94	1,92	3,76	129,5	129,4
	cristal	1,92	1,92	3,71		
A″	théorique	1,36	1,37	1,88		
	liquide	1,35	1,36	1,89	7,61	7,63
	cristal	1,36	1,40	1,91		

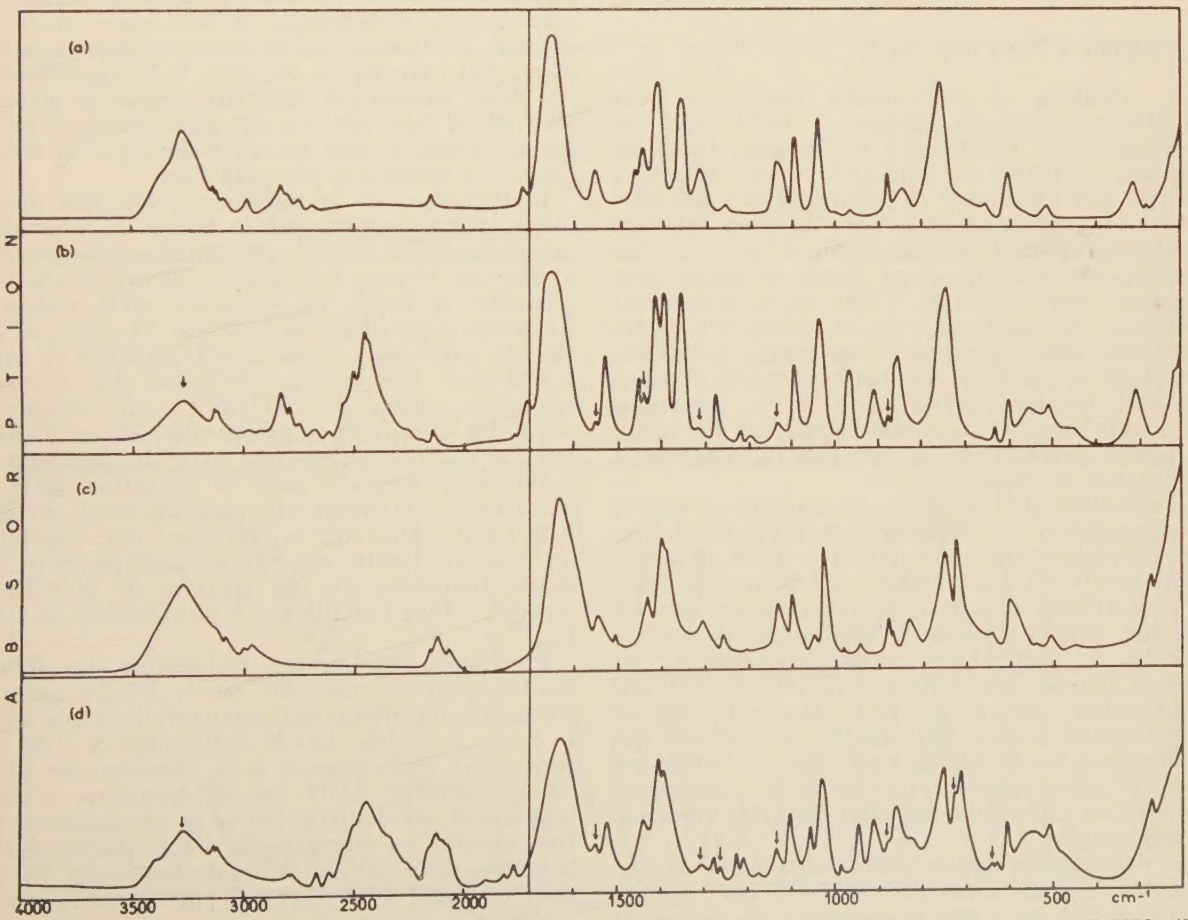


Fig. 2. — Spectres infrarouges du formyl-2-pyrrole liquide NHCHO (*a*) et de ses dérivés deutériés NDCHO (*b*), NHCDO (*c*) et NDCDO (*d*) à 50 °C. Les flèches indiquent les absorptions dues à NHCHO ou NHCDO.

Le massif vers 570 cm^{-1} résulte d'une superposition des bandes dues aux vibrations R_{23} du noyau et γNH. Cette dernière se déplace à 437 cm^{-1} par deutériation, ce qui conduit à un rapport isotopique de 1,29.

A l'état gazeux, 23 des 30 vibrations fondamentales attendues (16 A′ + 7 A″) du formyl-2-pyrrole ont donc été attribuées.

2. *État liquide à 50 °C.*

a) Région 4 000-1 700 cm⁻¹.

Dans cette région, le spectre infrarouge de NHCHO montre (fig. 2) deux massifs. Le premier, large et intense, centré vers 3 284 cm^{-1}, correspond à la vibration νNH car il se déplace à 2 452 cm^{-1} dans NDCHO; le rapport isotopique νNH/νND, est 134. L'abaissement de fréquence νNH et l'affaiblissement du rapport isotopique par rapport au gaz montrent que les molécules sont associées entre elles par des liaisons hydrogène. Le second massif vers 2 830 cm^{-1} est attribué à νCH aldéhydique car il se déplace vers 2 120 cm^{-1} pour NHCDO et NDCDO; le rapport νCH/νCD vaut 1,33. La complexité du massif est sans doute causée par des combinaisons en résonance de Fermi avec νCH. Celles-ci peuvent aussi expliquer le faible rapport isotopique car elles sont différentes pour νCH et νCD. Les vibrations νCH pyrroliques sont observées vers 3 120 cm^{-1} pour tous les composés.

b) Région 1 700-1 000 cm⁻¹.

La vibration νC = O donne naissance, pour NHCHO, aux bandes intenses à 1 651 cm^{-1} en infrarouge et à 1 642 cm^{-1} en Raman. Dans les composés NHCDO et NDCDO, cette fréquence s'abaisse vers 1 630 cm^{-1} en infrarouge et 1 620 cm^{-1} en Raman, traduisant sans doute un léger couplage avec la vibration δCH aldéhydique.

Quatre des sept vibrations planes du noyau sont attendues entre 1 550 et 1 300 cm^{-1}. Elles sont attribuées, par analogie avec le pyrrole [1], à des absorptions assez intenses. L'attribution des vibrations R_6 et R_{14}, dont les fréquences sont très proches, peut être inversée. Notre choix a été déterminé par la forte intensité de la raie Raman à 1 406 cm^{-1}; car, pour le pyrrole [1, 18], la vibration R_6 apparaissait très intense en diffusion.

La vibration δCH aldéhydique apparaît fortement en infrarouge et en Raman vers 1 355 cm^{-1}, fréquence voisine de celle mesurée pour d'autres aldéhydes [21, 22]. La vibration δCD correspondante est plus difficile à mettre en évidence car elle est attendue vers 1 000 cm^{-1}, région où le spectre présente de fortes absorptions. Cependant, les spectres Raman des dérivés NHCHO et NDCHO ne présentent aucune raie forte dans cette région, contrairement à ceux de NHCDO et NDCDO qui montrent une bande intense vers 1 030 cm^{-1} attribuée à δCD aldéhydique. Le rapport isotopique δCH/δCD = 1,32 semble indiquer que cette vibration est peu couplée.

La déformation plane δNH correspond certainement à la forte absorption à 1 135 cm^{-1} qui se déplace à 912 cm^{-1} par deutériation et n'apparaît pas sur les spectres du sel de sodium du formyl-2-pyrrole [3]. Le rapport δNH/δND = 1,25 montre que, comme pour le pyrrole [1], cette vibration doit être couplée avec d'autres vibrations planes; notamment avec la δCH pyrrolique vers 1 250 cm^{-1} dont la fréquence s'abaisse au cours de la deutériation sur l'azote.

Les autres vibrations sont attribuées par analogie avec le pyrrole [1]; en particulier, nous faisons correspondre la forte raie Raman à 1 095 cm^{-1} à la vibration de respiration du cycle R_3 [1, 18], contrairement à Jones [9] qui la situe vers 1 135 cm^{-1} pour les dérivés du pyrrole substitués en position 2.

c) Région inférieure à 1 000 cm⁻¹.

La vibration νC — CHO est responsable de la faible absorption à 966 cm^{-1} et de la forte raie Raman à 969 cm^{-1}. Le fait que son intensité soit beaucoup plus forte en infrarouge pour les dérivés NDCHO et NDCDO peut s'interpréter par un couplage avec la vibration δND de fréquence voisine.

La vibration γCH aldéhydique est difficile à mettre en évidence; elle contribue sans doute, avec une vibration γCH pyrrolique, à l'absorption vers 846 cm^{-1}. Par contre, la γCD aldéhydique est identifiée facilement, vers 720 cm^{-1}, grâce à son intensité importante en absorption. Ces fréquences sont proches de celles relevées pour le furfural: γCH à 882 cm^{-1} et γCD à 742 cm^{-1} [22]. Le faible rapport isotopique γCH/γCD = 1,18 traduit sans doute des couplages avec d'autres vibrations hors du plan dont les γCH pyrroliques.

Comme pour le pyrrole [1], nous ne faisons pas correspondre l'absorption à 758 cm^{-1} et la raie Raman à 749 cm^{-1} à la même vibration, mais à deux γCH pyrroliques. En effet, le comportement de ces deux bandes est différent quand on passe de NHCHO à NDCHO. La première s'abaisse en fréquence d'une dizaine de cm^{-1} alors que la seconde garde une position à peu près fixe.

L'attribution de la vibration γNH pose un problème. Nous pensons que la bande correspondante est masquée par la forte absorption γCH pyrrolique à 758 cm^{-1} pour les raisons suivantes. A l'état cristallisé à 30 °C, la vibration γNH s'élève en fréquence et est observée à 786 cm^{-1} tandis que γND absorbe à 592 cm^{-1}. Comme γND apparaît en liquide à 550 cm^{-1}, la vibration γNH doit alors avoir une fréquence voisine de 750 cm^{-1}. Cette valeur, qui conduit à un rapport isotopique de 1,36, est d'ailleurs tout à fait cohérente [23] avec la fréquence de 3 284 cm^{-1} mesurée pour la vibration νNH. La vibration γNH avait été préalablement attribuée à la bande infrarouge à 603 cm^{-1} [11]. Cependant, on retrouve cette absorption pratiquement à la même fréquence sur les spectres de NDCHO et NDCDO; nous l'attribuons à la vibration du noyau R_{23}.

Pour les quatre dérivés isotopiques, la vibration δCCO apparaît vers 500 cm^{-1}; l'écart entre les fréquences infrarouge et Raman est, dans tous les cas, 7 cm^{-1}. La forte bande infrarouge à 310 cm^{-1} correspond certainement à la vibration de torsion du groupement CHO car sa fréquence s'abaisse légèrement par deutériation de ce groupement et est très sensible au changement d'état physique et de la température : 295 cm^{-1} en solution diluée, 339 cm^{-1} pour le cristal à 30 °C et 347 cm^{-1} pour le cristal à — 180 °C.

Les autres vibrations sont attribuées par analogie avec les spectres du pyrrole [1] ou d'aldéhydes [21, 22].

L'attribution des vibrations δC — CHO et γC — CHO à 220 et 179 cm^{-1} pourrait être inversée; notre choix est basé uniquement sur le fait que la raie à 179 cm^{-1}, n'apparaissant qu'en Raman, correspond plutôt à une vibration plane. Remarquons que pour le furfural, δC — CHO a été observée à 214 cm^{-1} [24].

3. *État cristallin à 30 et — 180 °C.*

A l'état cristallin, la plupart des bandes du liquide éclatent en plusieurs composantes, surtout à — 180 °C où elles sont beaucoup mieux résolues. Dans la plupart des cas, l'écart entre les composantes est voisin de 10 à 15 cm^{-1}. Pour déterminer si cet éclatement est dû à un effet de corrélation du cristal, nous avons utilisé la méthode des cristaux isotopiques mixtes, qui fait disparaître les couplages cristallins, et l'étude en lumière polarisée de monocristaux orientés.

a) Région 4 000-1 700 cm^{-1}.

La vibration νNH apparaît en infrarouge (fig. 3) sous forme d'un massif intense très structuré, surtout à — 180 °C et centré vers 3 155 cm^{-1} (3 120 cm^{-1} à — 180 °C). Ce massif se déplace à 2 360 cm^{-1} par deutériation, ce qui conduit à un rapport isotopique νNH/νND = 1,34. Sur les composés NDCHO et NDCDO, on observe nettement, entre 3 130 et 3 100 cm^{-1}, des bandes fines, masquées en partie par la forte absorption νNH dans les autres composés, attribuées aux vibrations νCH du noyau pyrrolique. Le spectre d'un cristal isotopique mixte contenant 10 % de NHCHO et 90 % de NDCHO montre un massif νNH dont la structure est similaire à celle de NHCHO pur; seules les bandes attribuées aux νCH sont relativement plus intenses. Dans ces conditions, le vibrateur NH peut être considéré comme découplé ainsi que le montre la vibration γNH qui n'apparaît plus à — 180 °C que comme une bande unique à 806 cm^{-1} au lieu des deux composantes observées pour NHCHO. La structure du massif d'absorption νNH n'est donc pas due ici à l'effet de corrélation du cristal comme c'était le cas pour le pyrrole [2]. Il s'agit plutôt de combinaisons de vibrations internes en résonance de Fermi avec la vibration νNH comme cela a déjà été établi pour l'imidazole [25] ou la purine [26], molécules associées entre elles par des liaisons hydrogène moyennement fortes.

La vibration νCH aldéhydique est mise en évidence à 2 880 cm^{-1} où elle absorbe en un massif assez complexe dont la structure est sans doute causée, comme pour le liquide, par des combinaisons en résonance de Fermi avec νCH. La vibration νCD aldéhydique apparaît, au contraire, sous forme d'une bande fine très intense à 2 174 cm^{-1} (fig. 3). Le rapport isotopique, νCH νCD = 1,32, est encore plus faible que pour le liquide, sans doute à cause de résonances de Fermi différentes pour νCH et νCD.

b) Région 1 700-200 cm^{-1}.

Dans cette région, les spectres infrarouges et Raman (fig. 3 et 4) sont très voisins de ceux obtenus

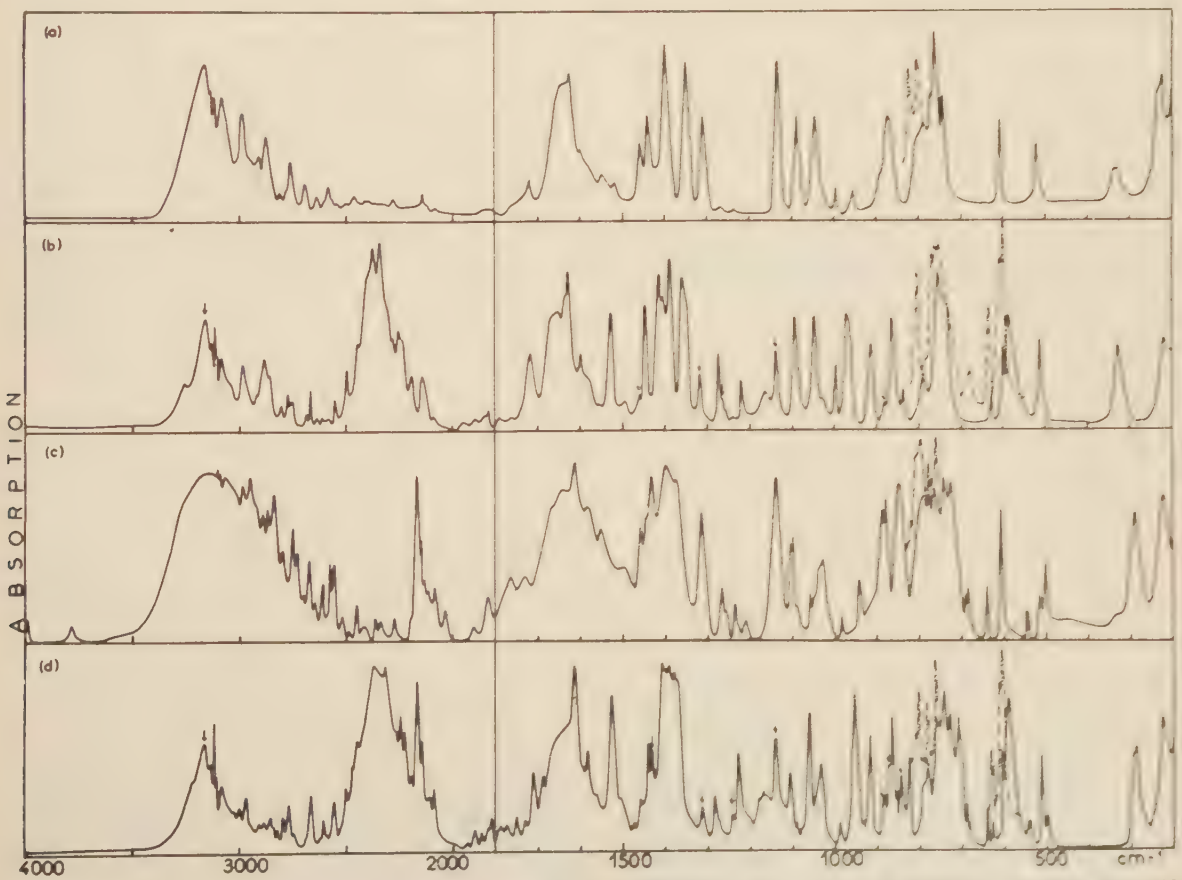


Fig. 3. — Spectres infrarouges du formyl-2-pyrrole cristallisé NHCHO (*a*) et de ses dérivés deutériés NDCHO (*b*), NHCDO (*c*) et NDCDO (*d*) à 30 °C. Le trait mixte représente l'absorption des [illegible] à — 180 °C. Les flèches indiquent les bandes dues à NHCHO ou NHCDO

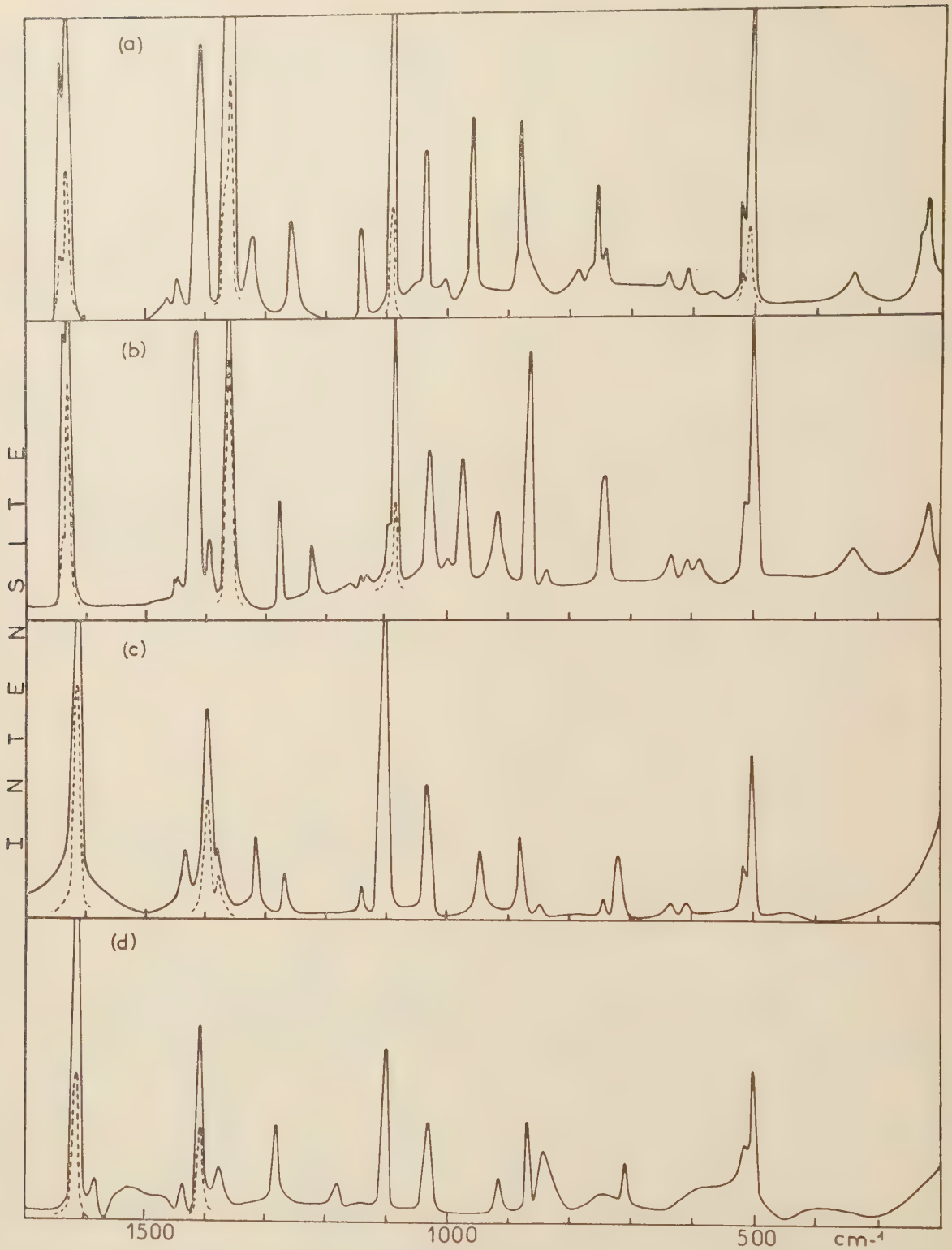


Fig. 4. — Spectres Raman du formyl-2-pyrrole cristallisé NHCHO (*a*) et de ses dérivés deutériés NDCHO (*b*), NHCDO (*c*) et NDCDO (*d*) à 30 °C.

pour le liquide; ils sont donc attribués par comparaison. A — 180 °C, la plupart des bandes éclatent en deux composantes par effet de corrélation.

La vibration $\nu C = O$ absorbe à 1 628 cm^{-1} sous la forme d'un massif très intense et complexe comme cela a déjà été observé pour certains acides carboxyliques, l'acide trifluoroacétique [27] par exemple. La complexité du massif est encore plus importante à — 180 °C, même en lumière polarisée. La déformation plane δCH (ou δCD) aldéhydique est attribuée grâce à sa forte intensité en diffusion vers 1 357 cm^{-1} (1 031 cm^{-1} pour δCD).

Comme à l'état liquide, la vibration $\nu C - CHO$ vers 950 cm^{-1} intense en Raman pour les quatre

dérivés (fig. 4) apparaît en infrarouge, beaucoup plus forte pour les dérivés deutériés sur l'azote que pour les autres (fig. 3) à cause d'un couplage avec δND.

La vibration γNH absorbe à 786 cm^{-1} à 35 °C. A — 180 °C, elle apparaît sous forme d'un doublet à 798-818 cm^{-1} dont les deux composantes présentent un dichroïsme opposé. Sur le spectre d'un cristal isotopique mixte formé de 90 % de NDCHO et de 10 % de NHCHO, on n'observe plus à — 180 °C qu'une seule bande à 806 cm^{-1}. La vibration γND est située à 592 cm^{-1} à 35 °C et s'élève à 609 cm^{-1} à la température de l'azote liquide. Le rapport isotopique $\gamma NH/\gamma ND = 1{,}33$ montre que cette vibration reste assez pure.

L'attribution de γCH aldéhydique à 864 cm^{-1} est aussi délicate que pour le liquide; la γCD correspondante apparaît fortement vers 740 cm^{-1}. Le rapport $\gamma CH/\gamma CD = 1{,}18$ montre qu'elle doit être couplée, sans doute principalement avec une des γCH du noyau pyrrolique. En effet, cette dernière se déplace d'une trentaine de cm^{-1} au cours de la deutériation du groupement aldéhyde.

Pour les vibrations δCCO et γC = O, l'effet de corrélation fait apparaître trois composantes en infrarouge.

c) Région inférieure à 200 cm^{-1}.

Dans cette région sont attendues, outre la dernière vibration interne que nous n'avons pu mettre en évidence à une fréquence supérieure, δC — CHO observée à 179 cm^{-1} à l'état liquide, les vibrations externes.

A — 180 °C, le spectre infrarouge montre huit bandes au-dessous de 200 cm^{-1} (190 m, 174 m, 169 tf, 135 F, 98 tf, 79 f, 67 f, 59 f) et le spectre Raman 11 (192 m, 178 m, 167 F, 135 m, 116 ép, 113 TF, 100 F, 94 m, 78 f, 69 TF, 59 f) (fig. 5). Les raies entre 192 et 174 cm^{-1} sont attribuées à la vibration δC — CHO car la fréquence moyenne de ces quatre composantes est voisine de celle mesurée à l'état liquide. D'ailleurs, le doublet Raman 192-178 cm^{-1} est à rapprocher de l'autre doublet 239-226 cm^{-1}, correspondant à γC — CHO, présentant un écart de fréquence très voisin. De plus, pour le formyl-2-pyrrole, on n'attend pas de vibrations externes dont la fréquence soit aussi élevée que 190 cm^{-1}. En effet, pour l'imidazole, dont les molécules sont plus légères et associées par des liaisons hydrogène plus fortes, la vibration externe de plus haute fréquence est à 188 cm^{-1} [28].

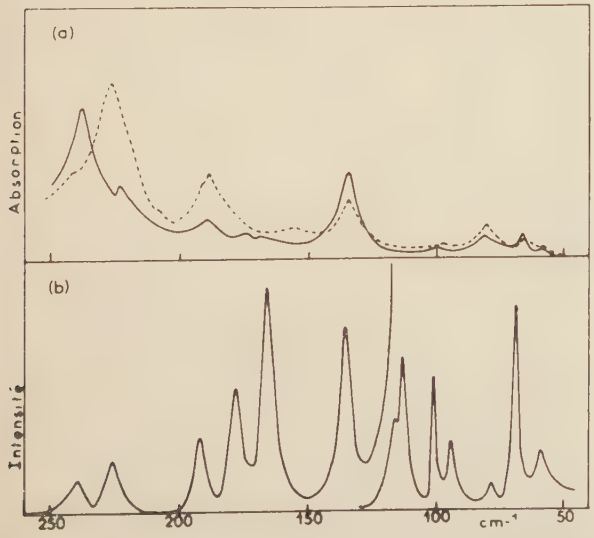


Fig. 5. — Spectres de basses fréquences du formyl-2-pyrrole cristallisé à — 180 °C (*a*) infrarouge en lumière polarisée et (*b*) Raman.
- - - - - Vecteur électrique parallèle aux fibres cristallines.
——— Vecteur électrique perpendiculaire aux fibres.

Toutes les autres bandes observées en infrarouge présentent une raie correspondante en Raman. Neuf vibrations de réseau sont donc mises en évidence. En l'absence de structure cristalline, nous ne pouvons les attribuer spécifiquement. D'autre part, une représentation en termes de translations T′ et de rotations R′ ne peut être envisagée car les racines carrées des rapports des masses et des moments d'inertie des molécules NHCHO et NDCDO sont trop voisins : ils sont compris entre 1,04 et 1,01. Cependant, la bande infrarouge à 135 cm^{-1} correspond probablement, du fait de sa forte intensité et par analogie avec l'imidazole [28], la purine [29] et le pyrrole [2], à une vibration de valence de la liaison hydrogène NH ... O. D'un autre côté, les bandes les plus intenses en Raman à 167, 113, 100 et 69 cm^{-1} seraient plutôt dues à des pivotements R′ des molécules.

En conclusion, les trente vibrations intramoléculaires fondamentales du formyl-2-pyrrole liquide et cristallisé ont été attribuées. La règle du rapport des produits de Teller-Redlich s'applique bien aux attributions proposées (tableau IV). L'accord moins bon entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les vibrations planes s'explique par les rapports isotopiques assez faibles de νCH aldéhydique (1,33 pour le liquide et 1,32 pour le cristal) à cause de résonances de Fermi et de νNH (1,34 dans les deux cas) par suite de la forte anharmonicité de ce vibrateur engagé dans une liaison hydrogène. Cette attribution vérifie également la règle de la somme (tableau IV).

Par effet de corrélation du cristal, la plupart des bandes infrarouges et Raman du formyl-2-pyrrole éclatent en plusieurs composantes à l'état solide. Cet éclatement est très important pour deux vibrations du noyau R_{14} et R_{15}, la δCH pyrrolique vers 1 250 cm^{-1} et γNH : de l'ordre de 20 à 30 cm^{-1}. Dans la majorité des cas, il est cependant plus faible : entre 10 et 15 cm^{-1} pour sept vibrations et voisin de 5 cm^{-1} pour trois autres vibrations.

C. — *Structure moléculaire et cristalline du formyl-2-pyrrole.*

1. — *Interaction intramoléculaire entre le groupement aldéhyde et le noyau pyrrolique.*

L'introduction sur le cycle d'une fonction aldéhyde en position 2 modifie plus ou moins fortement les fréquences et les intensités des bandes relatives aux deux parties de la molécule par rapport à celles du pyrrole et des aldéhydes aliphatiques ou même aromatiques. Deux effets principaux peuvent être responsables de ces modifications : l'effet mécanique dû à des couplages vibrationnels différents et l'effet électronique provoqué ici par une conjugaison entre les électrons π du cycle et ceux de la liaison C = O et l'effet attracteur d'électrons du groupement CHO.

Couplages vibrationnels.

Les fréquences des vibrations R_{14} et R_{15} du formyl-2-pyrrole gazeux, liquide ou cristallisé sont supérieures d'une vingtaine de cm^{-1} à celles du pyrrole dans les mêmes états ([1, 2]) alors que celles des vibrations R_5 et R_6 sont inférieures d'environ 70 cm^{-1}. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que ces vibrations, issues de classes de symétrie différentes du pyrrole (R_5 et R_6 de type A_1, R_{14} et R_{15} de type B_1) sont maintenant toutes quatre de même symétrie et se couplent entre elles. D'un autre côté, l'augmentation de fréquence d'une dizaine de cm^{-1} des vibrations δCH pyrroliques vers 1 250 et 1 050 cm^{-1} en passant du liquide au cristal peut être due à des variations de couplages. De la même façon, les comportements différents des massifs γCH pyrroliques vers 750 cm^{-1} des molécules NHCHO et NHCDO sont imputés à des couplages avec la vibration γCD aldéhydique.

Effets électroniques.

La fréquence νNH du formyl-2-pyrrole gazeux est inférieure à celle du pyrrole: 3 530 cm^{-1} ([19]). Cet abaissement de fréquence s'explique par des interactions électroniques intramoléculaires dues au groupement CHO. L'hypothèse d'une liaison hydrogène intramoléculaire de chélation NH ... O doit être écartée car la distance H ... O de 2,6 Å ([16]), voisine de la somme des rayons de Van der Waals, est trop longue pour provoquer une diminution de 40 cm^{-1} de la fréquence νNH.

Le comportement de la vibration νC = O et de quelques autres vibrations du squelette est compatible avec cette interprétation. La fréquence νC = O, 1 684 cm^{-1}, est beaucoup plus basse que celle d'autres aldéhydes tels que le chloral, 1 778 cm^{-1} ([21]), le benzaldéhyde, 1 726 cm^{-1} ou le furfural, 1 718 cm^{-1} ([22]). Cet abaissement de fréquence peut être corrélé avec les longueurs des liaisons C = O et C — CHO. La première, 1,21 Å ([16]) est plus longue que celle du chloral, 1,15 Å ([30]), tandis que la seconde est plus courte: respectivement 1,47 Å ([16]) et 1,52 Å ([30]). Enfin, en considérant la moyenne des quatre vibrations planes du noyau R_5, R_6, R_{14} et R_{15}, on constate une diminution de fréquence de l'ordre de 25 cm^{-1} par rapport au pyrrole, tandis que la respiration du cycle R_3 s'abaisse d'une cinquantaine de cm^{-1}. L'interaction entre le groupement CHO et le cycle pyrrolique affaiblit donc les liaisons de ce dernier ainsi que les liaisons N — H et C = O et renforce la liaison C — CHO.

Dans les états condensés, les fréquences νNH et νCO sont encore plus faibles que pour le gaz; mais ce nouvel abaissement est surtout imputable aux actions intermoléculaires.

Propriétés acido-basiques.

Les modifications notables de fréquences et de liaisons que nous venons de discuter impliquent un changement notable des propriétés acido-basiques. Nous avons pu montrer en effet ([31]) que la présence du groupement CHO en position 2 augmente notablement l'acidité du NH pyrrolique qui devient équivalente à celle du NH de l'imidazole; le pk_a s'abaisse aux environs de 14,5-15 ([31]) au lieu de 17,5 pour le pyrrole.

Quant à la basicité de l'oxygène de la fonction aldéhyde, elle devient équivalente à celle de l'éther éthylique ([31]). D'ailleurs, les fréquences νNH et νND des formyl-2-pyrroles NHCHO et NDCHO liquides autoassociés, 3 284 et 2 452 cm^{-1}, sont très voisines de celles de l'imidazole et de l'imidazole N — D associés à l'éther: 3 295 et 2 458 cm^{-1} ([32]).

Torsion du groupement CHO et conformation.

En solution dans les solvants inertes tels que CCl_4, CS_2 ou le cyclopentane, plusieurs vibrations présentent deux composantes IR dont les intensités varient en sens inverse en fonction de la concentration (entre 0,200 et 0,004 M/l) ou de la température (de + 40 à — 20 °C). C'est le cas, bien entendu, des vibrations des groupements NH et C = O, mais aussi des vibrations du noyau pyrrolique R_5, R_6, R_{14} et R_{23} ainsi que de la δCH pyrrolique vers 1 095 cm^{-1}. Comme pour le furfural ([33]), ce fait pourrait être attribué à un équilibre entre les deux conformères *cis* et *trans*. Cependant, cette interprétation serait en contradiction avec des résultats de résonance magnétique nucléaire qui indiquent la présence de 100 % de forme *cis* en solution dans le chloroforme ([34]); pour le furfural, par contre, cette technique indique des proportions équivalentes des deux conformères ([35]).

D'un autre côté, la vibration de torsion du groupement aldéhyde (γC = O) est observée à 310 cm^{-1} pour le liquide pur et 295 cm^{-1} en solution diluée dans le cyclopentane, pour la molécule isolée. Cette fréquence est très supérieure à celle mesurée pour d'autres aldéhydes aromatiques ou hétérocycliques: benzaldéhyde à 133 cm^{-1} ([36]), furfural à 140 cm^{-1} ([36]), formyl-2-thiophène à 238 cm^{-1} ([37]). A partir de la fréquence de torsion de la molécule en solution diluée, nous avons calculé la barrière de torsion $V^* = V_1 + 4\,V_2 + 9\,V_3$ par la méthode décrite par Fateley ([36]): $V^* = \nu^2/F$, avec F = 2,16 cm^{-1} pour les formyl-2-pyrrole NHCHO et NDCHO et F = 1,82 cm^{-1} pour NHCDO et NDCDO. Pour les quatre dérivés isotopiques, V* est voisin de 120 kcal/mole. Le même calcul effectué pour le furfural conduit à une valeur d'environ 30 kcal/mole. La valeur très importante de V* pour le formyl-2-pyrrole tend à montrer que la rotation autour de la liaison C — CHO est très difficile. Il semble donc que les dédoublements que nous observons en solution doivent plutôt être attribués aux associations intermoléculaires par liaison hydrogène qu'à un équilibre entre les deux conformères *cis* et *trans*.

Cet empêchement à la libre rotation de la liaison C — CHO résulte d'un certain caractère de double liaison de celle-ci causé par la conjugaison déjà discutée entre le cycle et la liaison C = O. Cette conjugaison est donc beaucoup plus importante pour le formyl-2-pyrrole que pour le furfural; elle se traduit d'ailleurs, comme nous l'avons vu, sur la fréquence νCO plus élevée pour le second composé, tant à l'état liquide ([33]) que gazeux ([22]). A partir d'une seule fréquence de torsion, on ne peut déterminer les différents facteurs V_1, V_2, V_3 et la hauteur de la barrière de torsion V_{max} ([36]). Cependant, en considérant que V_2 est le terme prépondérant et que V_3 est négligeable, les expressions classiques de V_{max} conduisent à $V_{max} = V(4 + k)/16$ avec $k = V_1/V_2$. En faisant varier V_1 de 0 à V_2 on obtient des valeurs de V_{max} comprises entre 30 et 40 kcal/mole. Dans la suite CCl_3CHO, benzaldéhyde, furfural, formyl-2-pyrrole liquides la νCO s'abaisse graduellement

[respectivement 1 758 ([21]), 1 709 ([38]), 1 685 ([33]) et 1 647 cm^{-1}] tandis que la vibration de torsion s'élève [93 ([21]), 133 ([36]), 145 ([36]) et 310 cm^{-1}] ainsi que la hauteur de la barrière V_{max} (environ 2, 7, 8 et 35 kcal/mole). Il est bien évident que la valeur de V_{max} du formyl-2-pyrrole calculée ici ne donne qu'une idée qualitative de l'empêchement à la libre rotation de la liaison C — CHO. En effet, la vibration observée est plus une déformation hors du plan γCO qu'une torsion du groupement aldéhyde. Bien que l'origine en soit différente, ceci est à rapprocher du comportement du groupement OH des alcools. A l'état gazeux, il existe un mouvement de torsion de ce groupement de très basse fréquence, 197 cm^{-1} pour CH_3OH ([39]), alors qu'à l'état condensé, par suite de l'autoassociation en polymères, ce mouvement se transforme en une déformation hors du plan de fréquence beaucoup plus élevée: 645 cm^{-1} pour CH_3OH liquide et 730 cm^{-1} pour le solide ([40]).

2. — *Autoassociation à l'état condensé.*

Dans les états condensés, les molécules de formyl-2-pyrrole sont associées entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène NH ... O = C comme le montrent les abaissements des fréquences νNH et νCO par rapport à l'état gazeux; l'élévation simultanée des fréquences γNH et de la torsion du CHO confirme ce type d'association (tableaux I, II et III).

Force de la liaison hydrogène intermoléculaire.

A l'état liquide, l'abaissement relatif de fréquence $\Delta\nu/\nu_{gaz}$ ou $\Delta\nu$ représente la variation de fréquence entre le gaz et le liquide, de νNH est 6 %. Cette valeur supérieure à celle mesurée pour le pyrrole, 3,5 % ([1, 2]), est plus faible que pour l'imidazole liquide, 17 % ([21]). De la même façon, l'élévation relative de fréquence de la vibration γNH entre le gaz et le liquide est 18 % pour le pyrrole ([1, 2]), 32 % pour le formyl-2-pyrrole et d'environ 70 % pour l'imidazole ([41]).

La force de la liaison hydrogène intermoléculaire NH ... OC augmente du liquide au cristal. En effet, les vibrations νNH et νCO s'abaissent en fréquence de 130 et 23 cm^{-1} alors que les fréquences γND et γCO s'élèvent de 42 et 29 cm^{-1} respectivement. La vibration γNH croît aussi en fréquence d'environ 40 cm^{-1}, mais la bande correspondante étant masquée à l'état liquide, il est préférable d'étudier les variations de la fréquence γND. Les déplacements relatifs de fréquence, $\Delta\nu/\nu_{gaz}$, sont respectivement de 10 % et 40 % pour νNH et γND. Pour l'imidazole ([41]) ces déplacements relatifs atteignent 20 et 80 %, alors que pour le pyrrole ([2]) ils ne sont que de 5 et 30 %. La liaison hydrogène intermoléculaire du formyl-2-pyrrole est donc assez forte et comprise entre celle, relativement faible du pyrrole et celle moyennement forte de l'imidazole. Ceci est cohérent avec la valeur du rapport isotopique νNH/νND = 1,34 supérieure à celle de l'imidazole : 1,32 ([41]). La force relative de la liaison hydrogène est en bon accord avec ce que nous avons dit sur les propriétés acido-basiques de la molécule.

La plus haute fréquence externe, observée ici à 168 cm^{-1}, est en général attribuée à une vibration de valence de la liaison hydrogène. La constante de force F_h(*), calculée, à partir de cette fréquence, dans l'approximation du modèle diatomique, est voisine de 0,40 mdyne/Å. Or, pour l'imidazole et le pyrrole, les constantes de force calculées de manière analogue sont respectivement 0,35 et 0,20 mdyne/Å ([2]). Deux causes principales peuvent expliquer la valeur trop élevée déterminée pour le formyl-2-pyrrole. D'une part, un couplage peut intervenir entre les vibrations T′ et R′ et entraîner une augmentation assez importante des fréquences les plus élevées. D'autre part, on peut envisager que la liaison hydrogène n'est pas la seule force intervenant dans l'autoassociation des molécules; l'interaction par moment dipolaire, par exemple, pourrait ne pas être négligeable.

Les interactions moléculaires modifient fortement les vibrations νCH, νCO et γCO du groupement aldéhydique (tableaux I, II et III). En passant du gaz au liquide, puis au cristal, la fréquence de la première s'élève de 2 814 à 2 832 et 2 870 cm^{-1} alors que celle de la seconde s'abaisse de 1 674 à 1 645 et 1 628 cm^{-1}. La vibration γCO n'a pas été observée en gaz, mais elle absorbe à 295 cm^{-1} en solution diluée et sa fréquence monte à 310 cm^{-1} en liquide et 339 cm^{-1} en cristal. La vibration νCD du groupement CDO a un comportement analogue à celui de νCH. De telles variations de fréquences ont déjà été observées pour le bromal ([21]) et le formaldéhyde ([43]) ou lors de la complexation par BF_3 de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde ([44]); dans tous les cas, il s'agissait d'un mécanisme de transfert de charge. C'est cependant la première fois qu'un tel effet, par ailleurs attendu, est mis en évidence, notamment pour la vibration νCH (ou νCD), lors de la formation d'une liaison hydrogène avec un groupement CHO.

Type de l'autoassociation, structure du liquide et du cristal.

A l'état liquide, la vibration νCO absorbe à 1 651 cm^{-1} et la raie Raman correspondante est observée à 1 642 cm^{-1}. Cet écart de fréquence de 9 cm^{-1} est très supérieur à l'erreur expérimentale et se retrouve pour les dérivés deutériés. Le même phénomène est observé pour la vibration δCCO vers 500 cm^{-1}, l'écart infrarouge-Raman étant de 7 cm^{-1}. Ceci indique la présence d'un centre de symétrie dans l'association moléculaire qui se fait donc probablement sous forme de dimères fermés comme cela avait déjà été suggéré ([7]). Rappelons que pour l'acide acétique dimère, les plus grands écarts de fréquence sont aussi observés pour les vibrations νCO (40 cm^{-1}) et δCCO (32 cm^{-1}) ([45]); dans ce cas les écarts sont plus importants car la liaison hydrogène OH ... O est plus forte. Le formyl-2-pyrrole liquide se présente donc principalement, comme à l'état gazeux ([16]), sous la forme *cis* qui seule permet l'association en dimères fermés. Ce résultat est en accord avec des travaux de résonance magnétique nucléaire effectués en solution ([34, 46]) et des mesures de moments dipolaires ([47]).

Dans le cristal, le groupement CHO doit se trouver aussi dans la position *cis* où les liaisons NH et CO sont parallèles. En effet, la hauteur importante de la barrière de torsion de la liaison C — CHO, V_{max} de l'ordre de 35 kcal/mole, rend peu probable le passage au conformère *trans* au cours de la cristallisation. De plus, l'écart de fréquence des vibrations du noyau entre le liquide et le cristal est toujours très faible : entre 2 et 4 cm^{-1}. Or, pour le furfural liquide,

(*) $2\,F_h = 4\pi^2C^2\nu^2\mu$; ν = fréquence de valence de la liaison hydrogène; $\mu = m/2$; m = masse moléculaire.

le passage de l'un des conformères à l'autre provoque un déplacement de certaines fréquences du cycle d'une dizaine de cm^{-1} ([33]) et on attendrait un effet au moins aussi important pour le formyl-2-pyrrole.

A l'état cristallin, les molécules s'associent entre elles en chaînes infinies et non en dimères fermés comme dans le liquide. En effet, les composantes de plusieurs vibrations, dont $\gamma C - CHO$ et δCCO ont des fréquences très voisines en infrarouge et en Raman, ce qui exclut la présence d'un centre de symétrie. D'ailleurs, pour les quatre dérivés isotopiques, les fréquences infrarouge et Raman de la vibration νCO sont identiques, alors qu'elles étaient distantes d'une dizaine de cm^{-1} dans le liquide. Par effet de corrélation, surtout à — 180 °C, la plupart des vibrations internes donnent naissance à plusieurs composantes en infrarouge comme en Raman. Le nombre maximum de ces composantes indique que la maille cristalline contient au moins quatre molécules. Toutes ces molécules sont cristallographiquement équivalentes et il y a une seule sorte de liaison hydrogène comme le montre l'étude de la vibration γNH. Celle-ci, qui éclate en deux composantes infrarouges à — 180 °C, ne montre plus qu'une seule absorption par dilution isotopique.

A partir de la fréquence νNH, la distance intermoléculaire NH ... O a pu être évaluée. Pour les liaisons hydrogène NH ... N et OH ... O de nombreuses études par diffraction de rayons X et spectrométrie de vibration ont permis d'établir, notamment, des relations entre la fréquence νNH ou νOH et la longueur de la liaison hydrogène dans un très vaste domaine de fréquences ou de distances ([23]). Bien que les données obtenues par ces deux méthodes pour les liaisons hydrogène NH ... O ne soient pas toujours aussi cohérentes, on peut, en première approximation et dans un domaine de fréquences assez étroit obtenir une relation linéaire entre la fréquence νNH et la distance $R_{NH...O}$. Ainsi, en se limitant à des distances comprises entre 2,8 et 3,0 Å, ce qui conduit à des fréquences variant de 3 000 à 3 350 cm^{-1}, on obtient la relation moyenne suivante ([48, 49]) :

$$\nu NH = 1\,700\, R_{NH...O} - 1\,780.$$

Dans le cas du formyl-2-pyrrole cristallisé, la vibration νNH absorbe à 3 155 cm^{-1}, ce qui conduit à admettre, si la liaison hydrogène NH ... OC est à peu près linéaire, une distance $R_{NH...O} = 2{,}90$ Å. Cette valeur est cohérente avec ce que nous avons déjà dit de la force de cette liaison. La précision sur la distance peut être estimée à ± 0,02 Å.

Conclusions.

L'introduction sur le cycle pyrrolique d'une fonction aldéhyde en position 2 modifie la structure et les propriétés moléculaires qui, à leur tour, déterminent le type d'association et la structure des états condensés. Trois causes principales sont responsables des variations spectrales observées par rapport au pyrrole et à divers aldéhydes : l'abaissement de symétrie et les effets intra et intermoléculaires.

L'abaissement de symétrie permet aux vibrations R_{14} et R_{15} de se coupler avec les modes R_5 et R_6 et fait éclater leurs fréquences d'environ 90 cm^{-1}. L'effet intramoléculaire, dû au pouvoir attracteur d'électrons du groupement CHO et à la conjugaison entre les électrons π du cycle et ceux de la liaison C = O, abaisse les fréquences νNH et νCO ainsi que celles de certaines vibrations planes du noyau; par contre, il élève celle de la torsion du substituant CHO. Ceci traduit un affaiblissement des liaisons du cycle et des groupements NH et CO, tandis que la liaison C — CHO est renforcée et présente un certain caractère de double liaison. Le groupement NH devient plus acide que celui du pyrrole et semblable à celui de l'imidazole alors que la basicité de l'oxygène aldéhydique augmente et atteint celle de l'éther éthylique.

La conformation ds la molécule est *cis* quel que soit l'état physique; la barrière de potentiel s'opposant à la torsion est très élevée et sa hauteur a pu être estimée à 35 kcal/mole. La conjugaison entre le groupement CHO et le cycle est beaucoup plus importante que pour le furfural.

Les molécules s'associent en dimères fermés à l'état liquide et en chaînes infinies dans le cristal par l'intermédiaire de liaisons hydrogène NH ... O = C. Cette interaction moléculaire fait diminuer notamment les fréquences νNH et νCO et monter les fréquences νCH aldéhydique, γNH et γCO. La liaison hydrogène est caractérisée par un déplacement relatif de la vibration νNH, $\Delta\nu/\nu_{gaz}$, de 6 et 10 % respectivement pour le liquide et le cristal; dans ce dernier cas, la distance $R_{N...O}$ est estimée à 2,90 ± 0,02 Å. La maille élémentaire du cristal contient au moins quatre molécules qui sont toutes cristallographiquement équivalentes.

Conditions expérimentales.

1. — *Composés.*

Le formyl-2-pyrrole est préparé par action du pyrrole sur le diméthylformamide en présence d'oxychlorure de phosphore ([50]). Les composés deutériés sur l'azote NDCHO et NDCDO sont obtenus par échange du composé hydrogéné correspondant avec D_2O à température ambiante. Le composé deutérié sur la fonction aldéhyde, NHCDO, est synthétisé comme le formyl-2-pyrrole mais à partir de diméthylformamide CDO. Ce dernier est obtenu par action de la diméthylamine sur l'acide formique deutérié.

Tous ces composés sont purifiés par sublimation sous vide à température ordinaire.

Le taux de deutériation est déterminé par l'intensité des bandes infrarouges νNH et νCH aldéhydique; il est supérieur à 95 % pour le groupement NH, sauf pour l'étude à l'état gazeux, et total pour le groupement CHO. Pour le dérivé NDCHO, nous avons vérifié par résonance magnétique nucléaire qu'il n'y avait pas de migration du deutérium sur les CH du cycle.

2. — *Spectres.*

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer 180 et 225 entre 4 000 et 200 cm^{-1} et sur un Beckman IR 11 ou un Cameca IRL 1000 pour la région inférieure à 200 cm^{-1} à l'aide de faces en CaF_2, KBr, CsI, KRS 5, polyéthylène ou silicium suivant la résion spectrale explorée.

La précision est de ± 1 cm^{-1} pour les bandes fines; la largeur de fente spectrale est voisine de 1 cm^{-1}. Les composés sont étudiés à l'état gazeux dans des cellules de 10 cm de longueur à une température de l'ordre de 140 °C, en liquide pur sous forme de films capillaires obtenus par fusion vers 50 °C et à l'état solide en films cristallins à 30 et — 180 °C réalisés par recristallisation du produit fondu. Les mesures de dichroïsme sont effectuées à l'aide d'un polariseur à grille d'or. Pour les études en solution, les concentrations varient de 0,5 à 0,001 M/l.

Les spectres Raman sont enregistrés sur des spectromètres Coderg PH 1 et PH 0 équipés respectivement d'un laser He — Ne dont la raie excitatrice à 6 328 Å a une puissance de 60 mW et d'un laser à argon ionisé de puissance 1 watt pour la raie excitatrice à 4 880 Å. Aucune correction tenant compte de la réponse du photomultiplicateur n'est apportée à la mesure des intensités relatives des raies. La largeur de fente spectrale varie de 2 à 8 cm^{-1}; les fréquences sont obtenues à ± 2 cm^{-1} près. Les spectres en solution sont obtenus à l'aide de cellules de 1 cm^3 et ceux du solide sous forme de cristaux à 30 et — 180 °C et du liquide à 50 °C dans des tubes scellés sous vide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Lautié et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1972, **69**, 1332.
(2) A. Lautié et A. Novak. — *Can. J. Spectroscopy*, 1972, **17**, 113.
(3) G. B. Bonino et P. Mirone. — *Rend. Accad. Lincei*, 1954, **17**, 167.
(4) G. B. Bonino et P. Mirone. — *Rend. Accad. Lincei*, 1958, **23**, 198.
(5) P. Chiorboli et F. Morelli-Emiliani. — *Gazz. chim. ital.*, 1951, **81**, 906.
(6) E. Ghigi et P. Chiorboli. — *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 1951, **9**, 89.
(7) A. Jung. — *Méth. Phys. Anal.*, 1970, **6**, 54.
(8) M. K. A. Khan et K. J. Morgan. — *J. chem. Soc.*, 1964, p. 2579.
(9) R. A. Jones. — *Austral. J. Chem.*, 1963, **16**, 93.
(10) R. Manzoni-Ansidei. — *Ricerca Sci.*, 1937, **8-11**, 224.
(11) P. Mirone et C. Bonino. — *Rend. Accad. Lincei*, 1954, **17**, 250.
(12) P. Mirone et V. Lorenzelli. — *Ann. Chim.*, Rome, 1958, **48**, 72 et 881.
(13) P. Mirone et V. Lorenzelli. — *Ann. Chim.*, Rome, 1959, **49**, 59.
(14) P. Mirone, A. M. Drusiani et V. Lorenzelli. — *Ann. Chim.*, Rome, 1956, **46**, 1217.
(15) G. B. Bonino et P. Chiorbolli. — *Rend. Accad. Lincei*, 1951, **11**, 247.
(16) K. M. Marstokk et H. Mollendal. — *J. Mol. Struct.*, 1974, **23**, 93.
(17) L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen et G. O. Sorensen. — *J. Mol. Struct.*, 1969, **3**, 491.
(18) R. C. Lord et F. A. Miller. — *J. chem. Phys.*, 1942, **10**, 328.
(19) J. Morcillo et J. M. Orza. — *Ann. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1960, **56** *B*, 231 et 253.
(20) W. A. Seth-Paul et H. de Meyer. — *J. Mol. Struct.*, 1969, **3**, 11.
(21) G. Lucazeau et A. Novak. — *Spectrochim. Acta*, 1969, **25** *A*, 1615.
(22) P. Adamek, K. Volka, Z. Ksandr et E. Stibor. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1973, **47**, 252.
(23) A. Novak. — *Structure and Bonding*, 1974, **18**, 177.
(24) F. Monnig, J. Dreizler et H. D. Rudolph. — *Z. Naturforsh*, 1966, **21** *A*, 1633.
(25) A. M. Bellocq, C. Perchard, A. Novak et M. L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1334.
(26) A. Novak et A. Lautié. — *Nature*, 1967, **216**, 1202.
(27) D. Clague et A. Novak. — *J. Chim. Phys.*, 1970, **67**, 1126.
(28) C. Perchard et A. Novak. — *J. chem. phys.*, 1968, **48**, 3079.
(29) A. Lautié et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 1359.
(30) C. Degard. — *Bull. Soc. Roy. Sci.*, Liège, 1938, **57**, 36.
(31) A. Lautié, M. H. Limage et A. Novak. — *C.R. Acad. Sci.*, 1975, **280** *B*, 601.
(32) C. Perchard et M. L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 423.
(33) G. Allen et H. J. Bernstein. — *Canad. J. Chem.*, 1955, **33**, 1055.
(34) B. P. Roques et S. Combrisson. — *Canad. J. Chem.*, 1973, **51**, 573.
(35) S. Nagaya, T. Yamabe, K. Yoshinawa et H. Kato, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 2545.
(36) F. A. Miller, W. G. Fateley et R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta*, 1967, **23** *A*, 891.
(37) J. J. Peron, P. Saumagne et J. M. Lebas. — *Spectrochim. Acta*, 1970, **26** *A*, 1651.
(38) C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas et M. L. Josien, *J. Chim. phys.*, 1961, **58**, 559.
(39) R. F. Lake et H. W. Thompson. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1966, **291**, 469.
(40) R. Falk et E. Whalley, *J. chem. Phys.*, 1961, **34**, 1554.
(41) C. Perchard, A. M. Bellocq et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1344.
(42) M. Haurie et A. Novak. — *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1217.
(43) W. G. Schneider et H. J. Bernstein. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 13.
(44) E. Taillandier, J. Liquier et M. Taillandier. — *J. Mol. Struct.*, 1971, **10**, 463.
(45) M. Haurie et A. Novak. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 146.
(46) M. Farnier et T. Drakenberg. — *Tetrahedron Letters*, 1973, 429.
(47) A. Marinangelli. — *Ann. Chim.*, Rome, 1954, **44**, 2111.
(48) M. H. Limage. — *Thèse Ingénieur Docteur*, Paris 1975.
(49) A. Lautié et A. Novak. — A publier.
(50) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, C. Willard et R. Koehler. — *J. org. Chem.*, 1955, **20**, 668.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique.*
Dépôt légal 3e trimestre 1975. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.